

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-305482

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/097

(21)Application number : 10-110599

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 21.04.1998

(72)Inventor : YAMAGUCHI TAKASHI  
YOSHIMURA KANJI  
AKIYAMA KOJI

## (54) PRODUCTION OF CAPSULATED TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce capsulated toner for heat pressure fixation excellent in electrostatic chargeability and less liable to cause scattering by polymerizing a hydrophilic resin and a colorant-contg. addition polymerizable monomer in an aq. dispersive medium and adding an electric charge controlling agent to the polymn. reaction system after the beginning of the addition polymn. reaction.

SOLUTION: A hydrophilic resin and a colorant-contg. addition polymerizable monomer are polymerized in an aq. dispersive medium and an electric charge controlling agent is added to the polymn. reaction system after the beginning of the addition polymn. reaction. The concn. of the electric charge controlling agent near the surface of the resultant capsulated toner can be increased and the objective capsulated toner excellent in electrostatic chargeability is obtd. The hydrophilic resin forming the shell of the capsulated toner is preferably a polyester from the viewpoint of fixability and preservability and the acid value of the resin is desirably 0.1-30 KOHmg/g. The electric charge controlling agent is preferably added at the time when  $\geq 50\%$  polymn. rate is attained so as to efficiently increase the concn. of the electric charge controlling agent in the surface of the toner.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-305482

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 8 4

9/08

3 1 1

3 1 1

9/097

3 3 1

3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-110599

(22) 出願日

平成10年(1998)4月21日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 山口 高司

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72) 発明者 吉村 寛二

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72) 発明者 秋山 孝治

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 カプセルトナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 帯電性に優れ、トナー飛散が起こりにくい熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 親水性樹脂及び着色剤を含有する付加重合性単量体を、水系分散媒中で重合させる熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法であって、付加重合反応開始後に荷電制御剤を重合反応系に添加する熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 親水性樹脂及び着色剤を含有する付加重合性単量体を、水系分散媒中で重合させる熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法であって、付加重合反応開始後に荷電制御剤を重合反応系に添加する熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法。

【請求項 2】 荷電制御剤を重合率が 50%以上の時点で添加する請求項 1 記載の熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法。

【請求項 3】 親水性樹脂がポリエステルであり、該ポリエステルの酸価が 0. 1 ~ 30 (KOHmg/g) である請求項 1 又は 2 記載の熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法等に用いられる熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 熱圧力定着用カプセルトナーは、付加重合性単量体、親水性樹脂、荷電制御剤等を水系分散媒中に懸濁させた後に、該単量体を重合させ (in situ 重合法と言う場合あり) 製造されている (特開平 6 - 317925号公報、特開平 7 - 175260号公報、特開平 9 - 15900号公報等)。

【0003】 しかし、荷電制御剤を付加重合性単量体中に溶解させてから重合を開始した場合、トナーの帯電量の立ち上がりが遅くなり、トナー飛散による機内汚染が発生する傾向がある。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、帯電性に優れ、トナー飛散が起こりにくい熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法を提供することを目的とする。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、親水性樹脂及び着色剤を含有する付加重合性単量体を、水系分散媒中で重合させる熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法であって、付加重合反応開始後に荷電制御剤を重合反応系に添加する熱圧力定着用カプセルトナーの製造方法に関する。

**【0006】**

【発明の実施の形態】 本発明における重合法は、特開平 6 - 317925号公報、特開平 7 - 175260号公報、特開平 9 - 15900号公報等に詳細に開示されている in situ 重合法と同様である。この in situ 重合法では、まず付加重合性単量体、親水性樹脂、着色剤等の混合液を分散媒中に乳化分散させるが、その際水との相溶性の差によって混合液の液滴中で付加重合性単量体と親水性樹脂の分離が起こり、その状態で重合が進行してカプセル構造が形成される。そのため、芯材の表面にほぼ均一

な厚みを持った親水性樹脂からなる外殻が形成され、トナーの帯電特性が均質になる特徴を有する。

【0007】 本発明に用いられる付加重合性単量体としては、特に制限はなく、公知の各種単量体、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン又はスチレン誘導体；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸等のエチレン性モノカルボン酸；(メタ)アクリル酸のアルキル(炭素数 1 ~ 18)エステル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。これらのなかでは、スチレン、エチレン性不飽和モノオレフィン類、エチレン性モノカルボン酸及びそのエステルから選ばれる 1 種以上が含まれているものが好ましい。

【0008】 なお、付加重合性単量体を重合させる際には、アゾ系及びジアゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤等の公知の重合開始剤の他、必要に応じて、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の公知の架橋剤等を用いてもよい。

【0009】 本発明においては、例えば、付加重合性単量体に親水性樹脂を溶解させた後、着色剤を添加して混合することにより、親水性樹脂及び着色剤を付加重合性単量体に含有させることができる。

【0010】 本発明のカプセルトナーの外殻となる親水性樹脂としては、ポリエステル、ハイブリッド樹脂、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレア等が挙げられ、これらの中では、定着性及び保存安定性の観点から、ポリエステルが好ましい。

【0011】 本発明に用いられるポリエステルは、例えば、特開平 7 - 175260号公報に例示の化合物を用い、同記載の方法を参考に製造できる。

【0012】ポリエステルの原料単量体としては、特に制限はなく、公知の 2 価以上のアルコール成分と、2 価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等のカルボン酸成分が用いられる。

【0013】 好ましい 2 価のアルコール成分は、ビスフェノール A のアルキレン(炭素数 2 又は 3)オキシド付加物(平均付加モル数 1 ~ 10)、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A 等である。

【0014】 好ましい 3 価以上のアルコール成分は、ソルビトール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等である。

【0015】また、2価のカルボン酸成分としては、各種ジカルボン酸、炭素数1~20のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル（炭素数1~12）エステル等が挙げられ、好ましくは、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸及び炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸である。

【0016】好ましい3価以上のカルボン酸成分は、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）及びその酸無水物、アルキル（炭素数1~12）エステル等である。

【0017】これらの単量体混合物を好ましくは窒素雰囲気中150~250℃で5~20時間反応させることにより、ポリエステルが得られる。なお、分子量調整のために1価のアルコール成分又はカルボン酸成分を、反応を促進させるために酸化ジブチル錫等の通常使用されているエステル化触媒等を適宜使用してもよい。

【0018】ポリエステルの酸価は、トナーの保存安定性及び製造安定性の観点から0.1~30KOHmg/g、好ましくは1~20KOHmg/gであることが望ましい。

【0019】ポリエステルの軟化点は、高温オフセット性、保存安定性、耐ストレス性及び低温定着性の観点から、90~140℃であることが好ましく、ガラス転移点は、トナーの保存安定性及び定着性の観点から、50~80℃であることが好ましい。

【0020】親水性樹脂の使用量は、付加重合性単量体100重量部に対して、保存安定性の観点から、0.5重量部以上、好ましくは5重量部以上であることが望ましく、定着性の観点から、50重量部以下、好ましくは20重量部以下であることが望ましい。

【0021】本発明に用いられる着色剤としては、従来のトナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。着色剤の使用量は、付加重合性単量体100重量部に対して、2~25重量部程度であることが好ましい。

【0022】本発明においては、必要に応じて、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、導電性物質、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、オフセット防止剤等を、付加重合性単量体に適宜含有させてもよい。

【0023】次に、親水性樹脂、着色剤等を含有する付加重合性単量体を、水系分散媒中で攪拌、分散させ、該

単量体を微粒化後、窒素雰囲気下、50~100℃で5~20時間反応させる。

【0024】水系分散媒としては、例えば、水、およびメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の有機溶媒と水との混合分散媒が挙げられ、特に水を単独で用いることが好ましい。

【0025】本発明においては、付加重合性単量体の凝集、合体を防ぐために、水系分散媒中に分散安定剤を含有させておくことが好ましい。かかる分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、リン酸三カルシウム等が挙げられる。

【0026】本発明においては、付加重合反応開始後に、荷電制御剤を重合反応系に添加することに大きな特徴があり、そのことにより、トナーの表面近傍での荷電制御剤の濃度を高くすることができ、帯電性に優れたトナーが得られると考えられる。

【0027】本発明において、荷電制御剤はいずれの方法で添加してもよいが、反応を均一に進めるためや取り扱いの点より、付加重合性単量体もしくは溶剤に溶解又はこれらを水に懸濁させたものを添加するのが好ましい。

【0028】本発明に用いられる正帯電性の荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業社製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学工業社製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（ヘキスト社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業社製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成社製）等が挙げられる。

【0029】また、負帯電性の荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS-31」（以上、オリエント化学工業社製）、「T-77」（保土谷化学工業社製）、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-36」（以上、オリエント化学工業社製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」（保土谷化学工業社製）等；銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、例えば「ボントロンE-81」、「ボントロンE-82」、「ボントロンE-8

4」、「ポントロンE-85」（以上、オリエント化学工業社製）等；4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX VP434」（ヘキスト社製）、ニトロイミダゾール誘導体；ベンジル酸ホウ素錯体、例えば「LR-147」（日本カーリット社製）；有機金属化合物、例えば「TN105」（保土谷化学工業社製）等が挙げられる。

【0030】荷電制御剤の使用量は、適度な帯電特性を効率よく得るため、付加重合性単量体100重量部に対して、0.1重量部以上、好ましくは1.0重量部以上であることが望ましく、10重量部以下、好ましくは5重量部以下であることが望ましい。

【0031】荷電制御剤を溶解させる付加重合性単量体は、付加重合反応に用いる単量体と同一であっても、異なってもよい。その濃度は、付加重合性単量体100重量部に対して、荷電制御剤が5～50重量部となるように調整することが好ましい。

【0032】また、溶剤は荷電制御剤が溶解するものであればよく、例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノール等が挙げられる。その濃度は、溶剤100重量部に対して、荷電制御剤が5～50重量部程度となるように調整することが好ましい。

【0033】なお、荷電制御剤を、付加重合性単量体又は溶剤に溶解させたものを水に懸濁させる際には、ラウリル硫酸Na、ドデシルベンゼンスルホン酸Na等の界面活性剤を乳化剤として用いることが好ましい。

【0034】荷電制御剤の添加は、付加重合反応開始後であれば、特に限定されないが、トナー表面の荷電制御剤濃度を効率よく上げるため、重合率が50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上の時点であることが望ましく、99%以下であることが好ましい。なお、重合率は、ガスクロマトグラフィーを用いて未反応単量体を定量し、仕込み単量体量との差より求めた。

【0035】付加重合性単量体を重合させたのち、常法により分散安定剤を不安定化させ、濾過、洗浄、乾燥等の操作を行なうことによって、本発明の熱圧力定着用カプセルトナーを得ることができる。

【0036】本発明により得られる熱圧力定着用カプセルトナーの、芯材に含有される熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は、カプセルトナーの保存安定性及び定着強度を維持するために、20℃～60℃であることが好ましい。

【0037】また、熱圧力定着用カプセルトナーの軟化点は70～160℃、平均粒子径は通常3～30μm程度であることが好ましい。

【0038】本発明により得られる熱圧力定着用カプセルトナーは、非磁性一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系の現像剤として用いることがで

き、例えば、特開平2-190870号公報、特開平2-162356号公報等に記載されている熱圧力定着方式により紙等の記録材に効率よく定着させることができる。

【0039】本発明により帯電特性に優れたトナーが得られる理由としては、本発明の製造方法を用いることによりトナー表面に効率よく荷電制御剤が分布し得るためと考えられる。そのため帯電量の立ち上がりが速く、印字率の高い画像を印字しても、トナーの帯電量が安定し、多量のトナーが飛散することなく、機内汚染が起りにくいものと考えられる。

【0040】

【実施例】実施例に記載されている重合率、ガラス転移点、酸価及び軟化点は、特に明示しない限り、以下に示す方法に従って測定した。

【0041】〔重合率〕ガスクロマトグラフィー（島津製作所製）を用いて重合開始前と測定時点の単量体量を求め、その減少面積%を重合率とした（内部標準：エチルベンゼン）。

【0042】〔ガラス転移点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて昇温速度10℃/分で測定する。

【0043】〔酸価〕JIS K0070に準拠した方法に従って測定する。

【0044】〔軟化点〕高化式フローテスター（島津製作所製、CFT-500）を用い、樹脂の半分が流出する温度を軟化点とする（試料：1g、昇温速度：6℃/分、荷重：20kg/cm<sup>2</sup>、ノズル：1mmφ×1mm）。

【0045】樹脂製造例1ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物（平均付加モル数：2.2）31.6g、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（平均付加モル数：2.2）78.3g、テレフタル酸366.3g、及び無水トリメリット酸3.8gを、窒素気流下で、220℃で反応させ、ASTM E28-67に準拠した軟化点が115℃に達したとき、反応を終了した。得られたポリエステルを樹脂Aとする。樹脂Aの酸価は9（KOHmg/g）、ガラス転移点は78℃であった。

【0046】実施例1

スチレン77重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル23重量部、ジビニルベンゼン0.22重量部、シリコンオイル「KF96-100」（信越化学工業社製）3重量部、及びサゾールワックス「SP105」（サゾール社製）3重量部に樹脂A10重量部を溶解させた後、顔料「PALIOTOL YELLOW D-1155」（BASF社製）5重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2.4重量部を添加し、付加重合性単量体混合物を得た。次いで、予め調整したリン酸三カルシウム5重量%の水性コロイド溶液560gに前記単量体混合物240gを添加し、TKホモミキサーM型（特殊機化工業社製）を用い

て、回転数12000rpmで、15℃で5分間乳化分散させて微粒化物を得た。次いで、反応器中のリン酸三カルシウム5重量%の水性コロイド溶液800gに得られた微粒化物を添加し、窒素雰囲気下、70℃で10時間重合反応を行った。途中、ガスクロマトグラフィーにより測定した付加重合性単量体の重合率が97%の時点で、荷電制御剤の懸濁液を反応系内に添加した。なお、該懸濁液は、スチレン6重量部、荷電制御剤「TN105」（保土谷化学工業社製）2重量部、イオン交換水160重量部、ラウリル硫酸ナトリウム0.04重量部を超音波発振機（US-150）で混合して調製した。

【0047】冷却後、10%塩酸水溶液を加え、安定化剤を溶解し、濾過、水洗を経て減圧乾燥させ、風力分級機にて分級し、平均粒子径8μmのカプセルトナーを得た。このカプセルトナーをトナー1とする。トナー1の芯材中の熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は52.3℃、軟化点は137℃であった。

#### 【0048】実施例2

荷電制御剤の懸濁液を、重合率が92%の時点で添加した以外は、実施例1と同様にしてトナー2を得た。トナー2の芯材中の熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は52.8℃、軟化点は135℃であった。

#### 【0049】実施例3

荷電制御剤の懸濁液を、重合率が80%の時点で添加した以外は、実施例1と同様にしてトナー3を得た。トナー3の芯材中の熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は54.7℃、軟化点は130℃であった。

#### 【0050】実施例4

荷電制御剤の懸濁液を、重合率が50%の時点で添加した以外は、実施例1と同様にしてトナー4を得た。トナー4の芯材中の熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は53.0℃、軟化点は132℃であった。

#### 【0051】比較例1

サゾールワックス等とともに、荷電制御剤「TN105」2.0重量部を溶解した付加重合性単量体混合物を用いて重合を行い、反応途中で荷電制御剤の懸濁液を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして比較トナー1を得た。比較トナー1の芯材中の熱可塑性樹脂に由来するガラス転移点は53.1℃、軟化点は123℃であった。

#### 【0052】試験例

トナー1～4及び比較トナー1各々5重量部と平均粒子径80μmの粒度を有するスチレン/メチルメタクリレート樹脂で被覆された球形フェライト粉95重量部とを混合し、Vブレンダーにて約10分間攪拌してそれぞれの現像剤を得た。得られた現像剤を用い、負帯電型のOPC感光体を搭載したデジタルコピー（毎分40枚）を用い、以下に示す方法に従って、帯電性及びトナー飛散を評価した。それぞれの結果を表1に示す。

#### 【0053】（1）帯電性

ボールミルによる混合開始から、30秒後、60秒後、120秒後の帯電量を、ブローオフ法による帯電量測定器（エッピング社製、Q/mメーター）を用いて測定する。

#### 【0054】（2）トナー飛散

印字率30%で1000枚耐刷後、実機からデベユニットを取り出し、マグローラ一部分を手回しした時のトナー飛散の状況を目視により観察し、以下の評価基準に従って評価する。

#### 【0055】〔評価基準〕

◎：飛散が全くない。

○：飛散がほとんどない。

×：飛散が多い。

#### 【0056】

#### 【表1】

	帯電量 (μC/g)			トナー飛散
	30秒後	60秒後	120秒後	
トナー1	-16.2	-17.5	-18.3	◎
トナー2	-16.5	-17.3	-18.2	◎
トナー3	-12.0	-15.0	-17.2	○
トナー4	-9.5	-12.6	-15.5	○
比較トナー1	-6.5	-8.4	-11.5	×

【0057】以上の結果より、荷電制御剤を付加重合反応の途中で添加したトナー1～4は帯電の立ち上がりが速く、トナーの帯電量が安定化し、トナー飛散も起こさないのに対し、荷電制御剤をあらかじめ付加重合性単量体に溶解させた比較トナー1では、トナー表面の荷電制御剤量が少なく、帯電性が低下し、トナー飛散が起こり

やすいのがわかる。

#### 【0058】

【発明の効果】本発明の製造方法により、帯電性に優れ、トナー飛散の起こりにくい熱圧力定着用カプセルトナーを提供することが可能となった。